

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-218525

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)9月12日

// C 03 C 3/095  
C 03 C 8/246570-4G  
6570-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 Fe-Ni-Co合金封着用ガラス

⑮ 特 願 昭62-51809

⑯ 出 願 昭62(1987)3月5日

⑰ 発 明 者 吉 川 行 一 郎 滋賀県草津市南山田町1100-11

⑱ 出 願 人 日本電気硝子株式会社 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

Fe-Ni-Co合金封着用ガラス

## 2. 特許請求の範囲

重量百分率でSiO<sub>2</sub> 60.0~67.0%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.0~8.0%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8.0~15.0%、BaO 1.5~6.0%、ZnO 1.5~6.0%、SrO 0~3.0%、CaO 0~1.5%、MgO 0~1.5%、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.25~5.0%、ZrO<sub>2</sub> 0~2.0%、Na<sub>2</sub>O+Li<sub>2</sub>O 4.0~7.0%を含有し、本質的にK<sub>2</sub>Oを含有せず、30~380℃における熱膨張係数が46~53×10<sup>-7</sup>/℃であることを特徴とするFe-Ni-Co合金封着用ガラス。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、一般にコバール(kovar)合金と呼ばれるFe-Ni-Co合金封着用ガラスに関し、特に低バックグラウンド放射線計測分野で使用される光電子増倍管において、Fe-Ni-Co合金からなる外被筒体に直接封着するガラス製の前面窓材料として好適なFe-Ni-Co合金封着用ガラスに関するもので

ある。

〔従来技術とその問題点〕

低レベルの放射線検出器や微弱光検出器として今日では広く光電子増倍管が使用されている。光電子増倍管としては近紫外から近赤外線までの広範囲にわたって高感度で時間応答性に優れた光検出器であることが要請され、そのためこれの窓材料として用いられるガラスにはその分光感度を満足させるために光透過率の低下をきたすFe、Ti等の光線吸収成分が少ないこと、さらに低バックグラウンド放射線を計測する際に雑音の最大原因をなす放射性物質である<sup>40</sup>Kが存在しないことが要求される。

通常<sup>40</sup>Kはガラス中に含まれるK<sub>2</sub>O成分により発生し、そのK<sub>2</sub>Oに占める存在比は0.0119%であり、また放射線の半減期は1.26×10<sup>9</sup>年である。この<sup>40</sup>Kから放出されるβ<sup>-</sup>粒子(1.31MeV)、β<sup>+</sup>粒子(0.48MeV)、γ線(1.46MeV)は無視できない程度の雑音となってバックグラウンドを増加させる。

そのために極めて $K_2O$ が少ない高純度の石英ガラスが光電子増倍管の窓材料として使われているが、これはガラス材料として非常に高価である。また石英ガラスは30~380℃における熱膨張係数が $5 \sim 6 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であり、Fe-Ni-Co合金の熱膨張係数 $44 \sim 51 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ とは大きく相違しているため直接封着すると引っ張り応力が生じてガラスが破損するという欠点がある。そこでこの引っ張り応力を緩和するために熱膨張係数を徐々に変化させたガラスを数種類組み合わせる段差封着法が採用されるが、この方法は光電子増倍管の製造工程を複雑化させ、製品の歩留まりを著しく抑制し、製造価格を大きく引き上げるため好ましくない。

そこでFe-Ni-Co合金封着用ガラスとしてはFe-Ni-Co合金の熱膨張係数に近い熱膨張係数を有するコーニング社の7052型及び7056型ガラスが専ら使用されている。しかしながら、これらのガラスは、ともに $K_2O$ を多量に含有するものであり、先記した事情から光電子増倍管窓材料として用いるには

不適当である。またこれらのガラスは高温溶融時に溶融ガラス中から $B_2O_3$ 、 $Na_2B_4O_7$ 、 $K_2B_4O_7$ 等の揮発成分が蒸発逸散し、作業槽のガラス表面に $SiO_2$ に富んだスカムと呼ばれる変質層が生成し、従ってスカムに起因するガラス不均質成分の混入によって泡やブツ、脈理の無いガラス品位を得る事が極めて困難である。さらにガラスの化学的耐久性も悪く製品保存中に大気中の水分とガラスからのアルカリ成分の反応によってアルカリ吹きと呼ばれる現象を招き、この表面変質の影響により熱加工時にガラス表面にシワが生じたり透過率が低下するという欠点を有している。

#### [発明の目的]

本発明は上記問題点に鑑みなされたもので、光電子増倍管に使用される窓材料用ガラスとして、低バックグラウンド放射線計測に支障をきたす $^{40}\text{K}$ が存在する $K_2O$ を含有せず、熱膨張係数が $46 \sim 53 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、溶融粘度、すなわち $10^{2.5}$ ポイズに相当する温度が1400℃以下であり、溶融ガラス表面からの揮発成分の蒸発逸散が少なく、アルカ

リ溶出量が0.1 mg未満で化学的耐久性に優れ、失透安定性が良いためガラスの失透による欠陥の発生がなく、さらに近紫外から近赤外域にかけての光透過率が高く、しかも電気特性が安定しているFe-Ni-Co合金封着用ガラスを提供することを目的とするものである。

#### [発明の構成]

本発明のFe-Ni-Co合金封着用ガラスは、重量百分率で $SiO_2$  60.0~67.0%、 $Al_2O_3$  3.0 ~ 8.0%、 $B_2O_3$  8.0~15.0%、 $BaO$  1.5~6.0%、 $ZnO$  1.5~6.0%、 $SrO$  0~3.0%、 $CaO$  0~1.5%、 $MgO$  0~1.5%、 $La_2O_3$  0.25~5.0%、 $ZrO_2$  0~2.0%、 $Na_2O+Li_2O$  4.0~7.0%を含有し、本質的に $K_2O$ を含有せず、30~380℃における熱膨張係数が $46 \sim 53 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であることを特徴とする。

以下に本発明のFe-Ni-Co合金封着用ガラスの各成分の作用とその含有範囲を上記のように限定した理由について説明する。

$SiO_2$ はガラス構造の骨格をなす基礎ガラス形成成分であり、その含有量は60.0~67.0%である。

60.0%より少ない場合は熱膨張係数が高くなるとともに化学的耐久性が悪くなり、67.0%より多い場合は粘度が高くなり溶融が困難となる。

$Al_2O_3$ は化学的耐久性を向上させガラスの失透を抑制する成分であり、その含有量は3.0~8.0%である。3.0%より少ない場合はガラスが不安定となり分相して乳白化を生じ易くまた化学的耐久性が悪くなり、8.0%より多い場合は粘度が高くなり溶融が困難となる。

$B_2O_3$ はガラス化を促進するための融剤として作用し、粘度を下げて溶融を容易にする成分であり、その含有量は8.0~15.0%である。8.0%より少ない場合は上記の効果が得られず、15.0%より多い場合はガラス表面からの蒸発量が増大して脈理、失透等のガラス欠陥を生じ易く、また化学的耐久性を悪化させる。

$BaO$ はガラスの分相を抑制し、化学的耐久性を向上させる成分であり、その含有量は1.5~6.0%である。1.5%より少ない場合は上記効果が得られず、6.0%より多い場合は粘度が高くなって

溶融が困難となる。

ZnO は  $B_2O_3$  やアルカリ成分の蒸発を抑制する成分であり、その含有量は1.5～6.0%である。1.5%より少ない場合は上記の効果が得られず、6.0%より多い場合はガラスの失透性が大きくなる。

SrO は  $B_2O_3$  やアルカリ成分の蒸発を抑制する作用があり、3.0%より多い場合はガラスの失透性が大きくなる。

CaO 及び MgO は化学的耐久性を向上させる成分であり、各々1.5%より多い場合はガラスが乳白化するため好ましくない。

$La_2O_3$  は良好な化学的耐久性及び電気特性を維持しながらガラスの粘度を下げ、揮発成分の蒸発量を抑制し、さらに分相を抑制し、失透温度を下げるのに有効な成分であり、その含有量は0.25～5.0%である。0.25%より少ない場合は上記効果が得られず、5.0%より多い場合は失透性が大きくなり乳白化するため好ましくない。

ZrO<sub>2</sub> は化学的耐久性を向上させ、分相を抑制し、

失透温度を下げるのに有効であり、その含有量は0～2.0%である。2.0%より多い場合は粘度が高くなり溶融が困難となる。

$Na_2O$  及び  $Li_2O$  はガラスの溶融を容易にし、またガラスの熱膨張係数を調節する成分であり、その含有量は含量で4.0～7.0%である。4.0%より少ない場合は粘度が高くなって溶融が困難になると共に熱膨張係数が低くなりすぎ、7.0%より多い場合は化学的耐久性が悪くなり、また熱膨張係数が高くなりすぎると共に電気特性を悪化させる。

また本発明においては上記成分に加えて、脱泡剤として  $As_2O_3$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $Cl_2$  を単独あるいは含量で1.0%まで含有することができ、また紫外光線透過率を良くする目的で還元剤として Al、Sn、C 等を添加することも可能である。

#### [実施例]

以下に本発明のガラスを実施例に基づいて説明する。

表の試料№1～15は本発明のガラスであり、試料№16、17は従来のガラスである。

		表																	(重量%)	
組 成	試 料  №	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17		
$SiO_2$		66.0	64.4	67.0	65.7	63.4	60.2	64.2	65.5	65.0	64.3	65.0	64.0	63.8	65.0	65.0	64.5	68.2		
$Al_2O_3$		3.4	4.4	3.6	3.4	5.4	7.4	7.0	3.4	4.0	3.4	3.4	3.9	4.4	3.4	3.4	7.5	3.5		
$B_2O_3$		13.5	14.0	12.5	13.5	14.0	14.0	15.0	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	14.0	13.5	13.5	18.5	18.5		
BaO		5.0	5.0	5.2	5.0	5.0	5.0	3.0	5.0	5.5	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	2.5			
ZnO		5.0	5.0	4.9	5.0	5.0	5.0	3.0	5.0	4.5	5.0	5.0	5.0	4.7	4.5	4.5				
SrO										0.5				0.5	0.5	0.5				
CaO												0.5								
MgO															0.5					
$La_2O_3$		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	2.0	3.0	1.0	0.5	2.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5				
ZrO <sub>2</sub>					0.5						0.2	0.5	1.0	0.5	1.0	1.0				
$Na_2O$		5.3	5.3	5.0	5.0	5.3	5.0	2.4	5.3	5.2	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	2.2	0.4		
$Li_2O$		1.0	1.1	1.0	1.1	1.1	1.1	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		
$As_2O_3$		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3							0.1		
$Sb_2O_3$								0.2				0.3	0.3	0.3	0.3					
$Cl_2$																0.3				
																	$K_2O$ 3.0 $P_2O_5$ 0.8	$K_2O$ 4.3		
熱膨張係数(30～180℃) $\times 10^{-7}/^{\circ}C$		50	51	49	52	51	52	50	51	50	51	52	51	51	51	50	46	51		
アルカリ溶出量(mg)		0.04	0.03	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.05	0.03	0.03	0.04	0.04	0.05	0.05	0.15	0.50		
蒸発重量減少率(%)		6.9	8.5	6.7	7.0	8.3	8.2	7.8	7.2	6.8	7.3	7.1	7.3	6.6	7.5	6.8	10.7	9.4		
$10^{-5}$ ボイズ温度(℃)		1372	1343	1380	1358	1375	1385	1365	1336	1365	1327	1380	1398	1384	1384	1393	1567	1390		
透過率(%)		89.5	90.5	90.0	87.5	87.0	86.5	83.0	82.5	85.5	82.0	82.0	80.5	84.5	82.0	80.0	46.3	36.0		
電気抵抗		10.0	9.7	9.9	9.7	9.8	9.8	9.6	9.7	9.8	9.6	10.0	10.0	9.6	10.0	9.8	11.0	12.9		

表の試料№1～17のガラス試料は次のように調製した。

各原料は表に示したガラスになるように均質に混合し、白金製坩堝あるいは石英坩堝により1400℃で15～16時間溶融した後、溶融ガラスをカーボン型で板状に成形して除歪みを施し、ガラス特性の測定に供した。

各々のガラス特性は表の特性欄に示した。

表に記載した熱膨張係数は自動熱膨張計により測定した30～380℃の平均値である。

またアルカリ溶出量はJIS R 3502に基づき100℃の水中に溶出した合計アルカリ量を示しており、この値が小さい程化学的耐久性に優れている。

蒸発重量減少率はガラス試料片を8～12メッシュに粉碎分級して得たものを5g秤量して白金製坩堝に入れ、これを試料ガラスの $10^{2.5}$ ボイズ温度に保持した電気炉中で24時間加熱してその重量減少量を測定し、当初のガラス重量で除した値に100を乗じた値を示したものであり、この値が小さい程揮発成分の蒸発が少なく表面変質によるガラス欠

陥が生成し難い。

透過率は、各試料を $20 \times 20 \times 1$ mmに加工し表面を光学研磨して分光光度計により測定した300nmにおける値を示した。

電気抵抗は150℃におけるガラスの体積固有抵抗値を $\log \rho (\Omega \cdot \text{cm})$ で示した。

表からわかるように本発明のガラスは、熱膨張係数が所期の目的とした $46 \sim 53 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の範囲にあり、Fe-Ni-Co合金のそれに実質的に合致しており、またアルカリ溶出量が0.03～0.05mg、蒸発重量減少率が6.6～8.5%と低い値を示し、さらに300nmにおける透過率が80.0～90.5%、電気抵抗が9.6～10.0と高く全ての特性において優れていることがわかる。また従来のガラスと比較するとアルカリ溶出量及び蒸発重量減少率において良好な値を示している。

#### [発明の効果]

本発明のFe-Ni-Co合金封着用ガラスは、 $\text{K}_2\text{O}$ を含有しないため低バックグラウンド放射線計測に支障をきたさないこと、溶融時に揮発成分の蒸発

がないため高品位のガラスが得られるひと、失透安定性が良いため失透によるガラス欠陥の発生がないこと、熱膨張係数がFe-Ni-Co合金のそれに実質的に合致しているため封着時の破損を防止できること、アルカリ溶出量が0.1mg未満であるため優れた化学的耐久性を具備すること、近紫外から近赤外域にかけての光透過率が高いこと、電気特性が安定していること等の特性を有しているため光電子増倍管をはじめとして各種撮像管の窓材料として好適である。さらに近紫外から近赤外域にかけての光透過率が高いため紫外線透過用の窓材料としても利用できる。

特許出願人 日本電気硝子株式会社  
代表者 岸 田 清 作